

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-178193

(43)Date of publication of application : 22.07.1988

(51)Int.Cl.

C09K 9/00

(21)Application number : 62-010188

(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 20.01.1987

(72)Inventor : AOKI YUICHI

YOSHIDA MOTOAKI

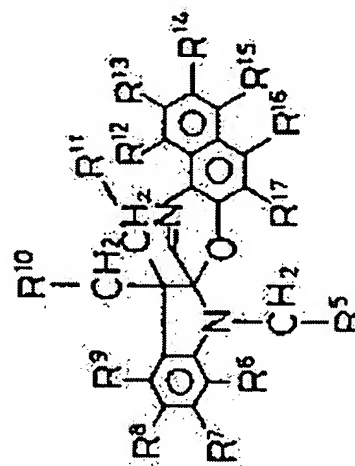
TAKIGAWA AKIO

(54) PHOTOCROMIC COVERING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provided a photochromic covering composition which rapidly develops and extinguishes a color, by using a urethane composition for forming a paint matrix, into which a photochromic organic compound is incorporated.

CONSTITUTION: A photochromic organic compound such as a compound of the formula (wherein R⁵ to R¹⁷ are each H, an organic group of atoms, carboxyl, amino, nitro or halogen) is incorporated into a urethane composition which will form a paint matrix, thus giving a photochromic covering composition. An example of a suitable urethane composition which will form paint matrix is a composition comprising at least one compound selected from an adduct of a non-yellowing diisocyanate, an isocyanurate, etc., at least one compound selected from a polyester having a plurality of hydroxyl groups in a molecule, a polyether, etc., and a curing catalyst (e.g., triethylenediamine).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-178193

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)7月22日

C 09 K 9/00

C-6755-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑭ 発明の名称 フォトクロミック性を有する被覆用組成物

⑯ 特 願 昭62-10188

⑰ 出 願 昭62(1987)1月20日

⑱ 発 明 者 青 木 裕 一 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地 日本板硝子株式会社内
 ⑱ 発 明 者 吉 田 元 昭 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地 日本板硝子株式会社内
 ⑱ 発 明 者 滝 川 章 雄 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地 日本板硝子株式会社内
 ⑲ 出 願 人 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地
 ⑳ 代 理 人 弁理士 重 野 剛

明 細 書

1. 発明の名称

フォトクロミック性を有する被覆用組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ウレタン系塗料マトリクス形成用組成物とフォトクロミック性有機化合物とを含むことを特徴とするフォトクロミック性を有する被覆用組成物。

(2) 前記ウレタン系塗料マトリクス形成用組成物が下記 a、b 及び c、即ち

a. 無黄変性ジイソシアネートのアダクト、イソシアヌレート、アロファネート、ビューレット、カルボジイミドより選ばれる少なくとも一種及び/又はそのマロン酸、アセト酢酸、またはメチルエチルケトオキシムによるブロック体。

b. 平均分子量3000~30000で、水酸基を分子内に複数個有したポリエステル、ポリエーテル、ポリカプロラクトン、ポリカーボネートより選ばれる一種若しくは二種以上。

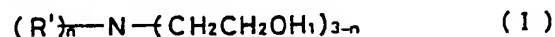
c. 硬化触媒。

を含んでなる特許請求の範囲第1項に記載のフォトクロミック性を有する被覆用組成物。

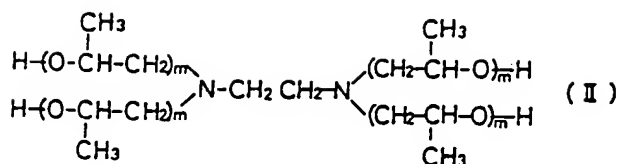
(3) 前記ウレタン系塗料マトリクス形成用組成物が、下記 d 及び e 即ち

d. 無黄変性ジイソシアネートより選ばれる一種若しくは二種以上と、分子量1000~10000のポリエステル、ポリエーテル、ポリカプロラクトン、ポリカーボネートより選ばれる一種若しくは二種以上のジオールとの反応によって生成した平均分子量3000~6000のイソシアネート末端のポリウレタンプレポリマー、あるいはそのマロン酸、アセト酢酸、またはメチルエチルケトキシムによるブロック体。

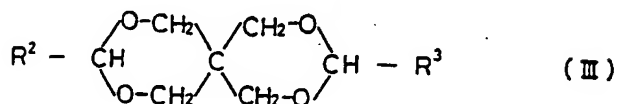
e. 下記一般式(I)、(II)、(III)より選ばれる1種もしくは2種以上。



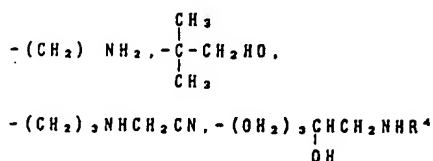
(式中、nは0又は1、R'は、C1~6の炭化水素基)



(式中、m は 1 ~ 10 の整数)



式中、 R^2 、 R^3 は、相互に等しい又は異なった下記より選ばれる一種もしくは二種以上



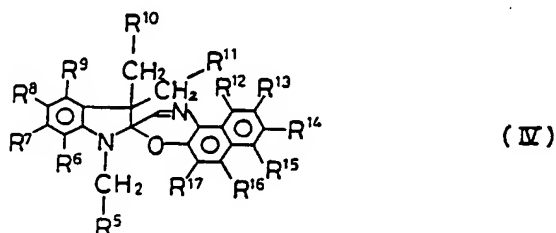
ここで R^4 は炭化水素基

を含んでなる特許請求の範囲第1項記載のフォトクロミック性を有する被覆用組成物。

(4) 前記無黄変性ジイソシアネートが、ヘキ

スは二種以上である特許請求の範囲第2項記載のフォトクロミック性を有する被覆用組成物。

(9) フォトクロミック性有機化合物が、下記一般式 (IV)



(式中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^{17}$ は、水素、有機原子団、カルボキシ基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子より選ばれる相等しい又は異なった基)で示されるものである特許請求の範囲第1項ないし第8項のいずれか1項に記載のフォトクロミック性を有する被覆用組成物。

(10) 前記被覆用組成物が紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤より選ばれる1種もしくは2種以上を含む特許請求の範囲第1項ないし第9項のいずれか1項に記載のフォトクロミック性を有

サメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネートより選ばれる一種もしくは二種以上である特許請求の範囲第2項又は第3項に記載のフォトクロミック性を有する被覆用組成物。

(5) 前記ポリエステルがアジピン酸エステルである特許請求の範囲第2項又は第3項に記載のフォトクロミック性を有する組成物。

(6) 前記ポリエーテルがオキシテトラメチレン単位を含んだものである、特許請求の範囲第2項又は第3項に記載のフォトクロミック性を有する被覆用組成物。

(7) 前記ポリカーボネートが $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-$ を繰り返し単位として含む特許請求の範囲第2項又は第3項記載のフォトクロミック性を有する被覆用組成物。

(8) 前記硬化触媒が3級アミン化合物、有機錫化合物、有機亜鉛化合物より選ばれる一種若し

する被覆用組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、フォトクロミック特性を有する被覆用組成物に関し、特に発消色速度の速い該被覆用組成物に関する。

[従来の技術]

従来、フォトクロミック特性を有する被覆物としてはメガネレンズ用としてシリコン系表面硬化塗料にフォトクロミック性有機化合物を添加して基板上に塗布したものが知られている。この方法によれば、基板中に混合する方法と異なり、厚味差のために濃度ムラが出る事を避け得ると云う利点がある。

[発明が解決しようとする問題点]

しかしながら、上記方法におけるシリコン系表面硬化膜は、架橋密度が高いため、フォトクロミック性有機化合物が動き難く、従って発消色速度が遅くなってしまうという重大な問題点があった。

【問題点を解決するための手段】

上記従来の問題点を解決するために、本発明はフォトクロミック性有機化合物を添加する塗料マトリクス形成用組成物としてウレタン系のものを用いた。

本発明においてウレタン系塗料マトリクス形成用組成物として好適な一例として、下記a、b及びc、即ち

- a. 無黄変性ジイソシアネートのアダクト、イソシアヌレート、アロファネート、ビューレット、カルボジイミドより選ばれる少なくとも一種及び/又はそのマロン酸、アセト酢酸、またはメチルエチルケトオキシムによるブロック体。
 - b. 平均分子量300～3000で、水酸基を一分子内に複数個有したポリエステル、ポリエーテル、ポリカプロラクトン、ポリカーボネートより選ばれる一種若しくは二種以上。
 - c. 硬化触媒。
- を含んでなるものが挙げられる。

トリクスが軟くなって傷がつき易くなり、また、塗料粘度が高くなりすぎて操作上の困難が発生する。

使用できるポリオールとしてはポリエステル系、ポリエーテル系、ポリカプロラクトン系、ポリカーボネート系等が適当であるが、特に、ポリエステル系としてはアジピン酸エステルを使用したもの、ポリエーテル系としてはオキシテトラメチレングリコール単位を含むもの、例えば、ポリオキシテトラメチレングリコールや、1,4-ブタンジオールとプロピレンオキシドの反応より成るポリエーテル等、ポリカーボネート系としては1,6-ヘキサジオールとホスゲンの反応で生成したものなどが好ましい。これらの中でも、アジピン酸系の低分岐ポリエステルポリオール及びオキシテトラメチレングリコール単位を含むポリエーテルポリオールが特に好ましい。

以上に述べたジイソシアネートプレポリマーとポリオールとの混合物に硬化触媒を加える。硬化触媒としては、三級アミン化合物、有機錫化合

本発明に使用できる無黄変性ジイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどが好ましい。これらのジイソシアネートは、数分子を種々の方法で結合させてプレポリマーとしたアダクト、イソシアヌレート、アロファネート、ビューレット、カルボジイミドなどで用いることが物性上も作業性の点からも好ましいが、これらの内でも、ヘキサメチレンジイソシアネートのビューレットが最も好ましい。

イソシアネートプレポリマーを使用する場合には適当なポリオールとの二成分系として塗料を調整するが、ここで用いるポリオールは、平均分子量300～3000、より好ましくは500～1000が適当である。平均分子量が300を下回ると生成したポリウレタンマトリクスが固くなってしまい、発消色速度が遅くなる。平均分子量が3000を越えると生成したポリウレタンマ

物、有機亜鉛化合物等が好ましいが、たとえば三級アミン化合物としては、トリエチレンジアミン、N,N,N',N',N''-ペンタメチルジプロピレントリアミン、N,N,N',N',N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルプロピレンジアミン、ビス(ジメチルアミノエチル)エーテル、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル-3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピルエーテル、N,N'-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N-ジシクロヘキシルメチルアミン、メチレンビス(ジメチルシクロヘキシル)アミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルセチルアミン、N,N-ジメチルドデシルアミン、N,N-ジメチルヘキサデシルアミン、N,N,N',N''-テトラメチル-1,3-ブタンジアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-(2-ジメチルアミノエチル)モルホリ

ン、4、4-オキシジエチレンジモルホリン、
N、N'-ジエチルピペラジン、N、N'-ジメ
チルピペラジン、N-メチル-N'-ジメチルア
ミノエチルピペラジン、2、4、6-トリ(ジメ
チルアミノメチル)フェノール、テトラメチルグ
アニジン、3-ジメチルアミノ-N、N-ジメチ
ルプロピオンアミド、N、N、N'、N'-テト
ラ(3-ジメチルアミノプロピル)メタンジアミ
ン、N、N-ジメチルアミノエタノール、エトキ
シ化ヒドロキシルアミン、N、N、N'、N'-
テトラメチル-1、3-ジアミノ-2-プロパ
ノール、N、N、N'-トリメチルアミノエチル
エタノールアミン、1、4-ビス(2-ヒドロキ
シプロピル)イミダゾール、3、3-ジアミノ-
N-メチルジプロピルアミン、1、8-ジアゾピシ
クロ(5、4、0)-ウンデセン-7、N-メチ
ル-N'-ヒドロキシエチルピペラジン等を挙げ
ることができ、有機錫化合物としては、オクチル
酸錫、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラ
ウレート、ジブチル錫メルカプチド、ジブチル錫

晶化及び相溶性を考慮すればイソホロンジイソシ
アネートが挙げられる。使用するポリオールも結
晶化を考慮すればポリエーテル系のものが特に好
ましく、一分子内に水酸基を2個有したポリオキ
シテトラメチレングリコールが最も好ましい。
このポリエーテルジオールの分子量は1000~
10000の範囲内にあることが好ましい。分子量
が100以下であれば結晶しやすくなり、また、
最終的に生成するプレポリマーの分子量が大き
くなり、固くことからマトリクスが固くなり、発消
色速度が遅くなる。分子量が1000以上のポリ
エーテルジオールを使用した場合には原料ポリ
エーテルジオールの粘度が高すぎて操作性が悪
くなり、最終的に生成したポリウレタンプレポリ
マーの粘度も高くなりすぎて場合によってはゲル
化する。

生成したポリウレタンプレポリマーの平均分子
量は3000~6000の範囲内にあることが好
ましい。3000より低い場合にはマトリクスが
固くなりすぎ、6000より高い場合には粘度が

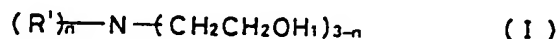
チオカルボキシレート、ジブチル錫ジマレエー
ト、ジメチル錫ジアセテート、ジメチル錫ジラ
ウレート、ジメチル錫メルカプチド、ジメチル錫チ
オカルボキシレート、ジメチル錫ジマレエート、
ジオクチル錫メルカプチド、ジオクチル錫チオカ
ルボキシレート等を挙げることができ、有機亜鉛
化合物としては、オクチル酸亜鉛やナフテン酸亜
鉛等を挙げることができる。

ウレタン系塗料マトリクスを形成する為の組成
物としては上記したイソシアネートプレポリマー
とポリオールを含んだものの他に、ジイソシア
ネートとポリオールをあらかじめ反応させて末端
がイソシアネート基であるポリウレタンプレポリ
マーとしておき、これを低分子量架橋剤で架橋さ
せるタイプのものも使用できる。

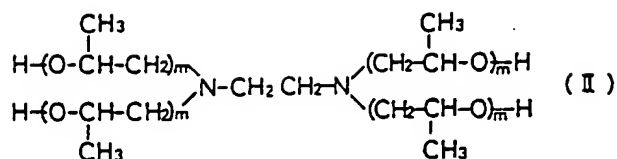
これに使用できるポリウレタンプレポリマーは
前記の様な無黄変性ジイソシアネートを当量以
上、好ましくは当量の2倍以上使用してポリオー
ルと反応させて使用する。特に好ましいイソシア
ネートとしては、ポリウレタンプレポリマーの結

高くなりすぎて作業性が落ちる。

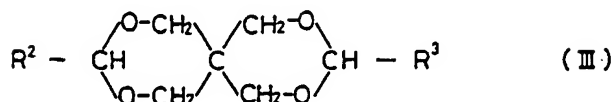
以上に述べたポリウレタンプレポリマーの末端
はイソシアネート基となっており、これは塗料を
長寿命化する為にブロックすることもできる。別
のタイプで前述したジイソシアネートプレポリ
マーに関してもブロックしたものを用いることが
できる。ブロッキング剤としては、フェノール、
アルコールなど一般に使用されるものがここでも
使用できるが、フォトクロミック性有機化合物の
耐熱性及び基板がプラスチックである場合を考慮
すれば、比較的低温でブロッキング剤のはずれ
る、アセト酢酸、マロン酸、メチルエチルケトオ
キシム等を用いてブロックしたものが好ましい。
末端がイソシアネート基であるポリウレタンプレ
ポリマーは通常用いられるジアミン架橋剤で架
橋させることもできるが、下記一般式(I)、
(II)、及び(III)



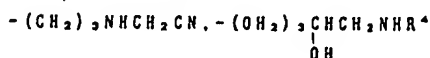
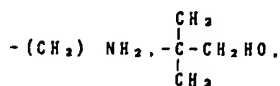
(式中、nは0又は1、R'は、C1~6の炭
化水素基)



(式中、m は 1 ~ 10 の整数)



式中、 R^2 、 R^3 は、相互に等しい又は異なった下記より選ばれる一種もしくは二種以上



ここで R^4 は炭化水素基

で示されるポリオール又はポリアミン化合物が最も好ましい。

以上述べてきた様々なポリウレタン系塗料マト

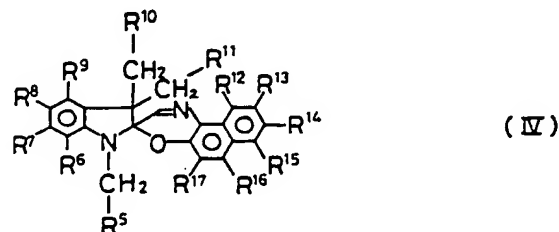
[3H]-ナフト[2, 1-b](1, 4)オキサジン]、1-ベンジル-3, 3'-ジメチルスビロ[インドリノ-2, 3-[3H]-ナフト[2, 1-b](1, 4)オキサジン]、1-(p-メトキシベンジル)-3, 3'-ジメチルスビロ[インドリノ-2, 3'-[3H]-ナフト[2, 1-b](1, 4)オキサジン]、1-(p-メチルベンジル)-3, 3'-ジメチルスビロ[インドリノ-2, 3-[3H]-ナフト[2, 1-b](1, 4)オキサジン]、1-(p-クロルベンジル)-3, 3'-ジメチルスビロ[インドリノ-2, 3'-[3H]-ナフト[2, 1-b](1, 4)オキサジン]等が好ましい。

本発明組成物には、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤などを添加することもできる。これによって塗膜の劣化を防止し、かつ、フォトクロミック特性を有する有機化合物の分解をも防止できる。

紫外線吸収剤としては2-ヒドロキシ-4-メ

リクス形成用組成物にフォトクロミック性有機化合物を混合、溶解させる。

使用できるフォトクロミック性有機化合物としては、スピロピラン、スピロオキサジン、水銀ジチゾネート、アゾベンゼン、ビオロゲンなど、本発明ポリウレタン系塗料組成物に添加して溶解するものならば何でも良いが、特に、下記一般式(IV)



(式中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^{17}$ は、水素、有機原子団、カルボキシル基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子より選ばれる相等しい又は異なった基)

で示されるインドリノスピロナフトオキサジンを使用する事が好ましい。中でも特に、1, 2, 3-トリメチルスビロ[インドリノ-2, 3'-

トキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルゲニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-オクトルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール類；エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレートなどのシアノアクリレート類が挙げられる。

光安定剤としては、ニッケル錯塩や、ヒンダードアミン系化合物が挙げられる。

酸化防止剤としては、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2または3-tert

ーブチル-4-メトキシフェノール、ステアリル-β-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)4,4'-チオビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチルデン-ビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス-(メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、4,4'-ブチリデン-ビス-(3-メチル-6-tert-ブチル

ルエン、キシレン、エチルベンゼンの様な炭化水素、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸イソプロピル、酢酸n-プロピル、酢酸イソブチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソアミル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸イソブチル等のエステル、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、シクロヘキシルケトン等のケトン類、酢酸セロソルブ、ジエチルグリコールジアセテート、エチレングリコールモノn-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコール、モノメチルエーテルアセテート等のエーテルエステル類、ジアセトンアルコール、n-アミルアルコール等の三級アルコール等が挙げられる。

これらの溶剤は0~60%の範囲で添加できるが、添加する量は塗料全体の粘度を考慮して決める必要がある。添加量が多すぎると粘性が低下して膜厚が薄くなりすぎる。

以上の様にして調整したフォトクロミック化合物含有ポリウレタン塗料は、透明基板上に塗布

ルフェニツージートリデシル)ホスファイト等を挙げる事ができ、これらは単独でも、あるいは2種以上併用しても良く、特に、光安定剤と酸化防止剤の組合せで、前記フォトクロミック性有機化合物の10%~1000%の範囲で添加することが好ましい。

本発明におけるポリウレタン系樹脂組成物には流れ性を改善する為のレベリング剤や消泡剤、増粘剤等を添加することもできる。レベリング剤としてはたとえばフロロアルキル基やポリジメチルシロキシ基を有する界面活性剤を用いることができるが、特に、セルロースアセトブチレートが有効である。消泡剤としては一般に用いられるシリコン系のものが好ましく、増粘剤としては、たとえばヒマシ油系のものがチクソトロピーを賦与しうる点で有効である。これらの添加剤は塗料全体に対して0.01~10%の範囲で添加できる。また、溶剤によって希釈して用いることも可能であり、これに使用できる溶剤としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ト

され、硬化される。塗布法は、スプレー、浸漬、カーテンコート、ロールコート等種々可能であり、用途に応じて決定すると良い。硬化は、室温~130℃の範囲で行なわれるが、これは基板の耐熱性と塗料の硬化性から決定する。

本発明組成物を塗布される透明基板としてはどのようなものでも適用でき、ガラス、プラスチック等適用範囲は広い。例えばプラスチックの場合、塩化ビニル、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド、コポリ(テトラフロロエチレン-ヘキサフロロプロピレン)、セルロースアセテート、セルロースアセトブチレート等、あらゆる基板に対して良好に接着する。

また例えば、前記基板が、例えば偏光特性を有していたり、或る角度からのみ透視できる配向板を内蔵していたり、表面が防曇特性を有していたりしているものでも、本発明組成物を添付することは可能である。

また、本発明組成物によってフォトクロミック性を有した被覆を有したフィルム又はシートを製作しておき、これを他の基板、例えば防曇特性を有したものにラミネートすることも可能であり、たとえば片面にポリシロキサン系又はアクリル系のハードコートを施した基板の反対面に本発明組成物を用いてフォトクロミック性被覆を形成しておき、これを防曇性を有したフィルム又はシートに貼りつけることもできる。本発明組成物によって形成されたポリウレタン被覆は熱圧着することが可能であり、特に接着剤を使用する必要はないが、ホットメルトフィルム等を使用しても良い。また、基板同志を貼り合わせて片面にフォトクロミック特性を有し、片面に防曇性を有した積層体とすることもできる。

〔作用〕

本発明組成物によれば、フォトクロミック性化合物がポリウレタンマトリクスに溶解している層を形成することができるので、高速の発消色性が実現できる。

る。またメチルイソブチルケトンを用いる。MIBKと略記する。

(3) 片面に防曇性被覆を有したポリカーボネート板の作製

下塗りにはグリシジルメタクリレート(50重量部)と2-ヒドロキシエチルメタクリレート(50重量部)を共重合させた共重合体に硬化触媒とフローコントロール剤と溶媒としてエチルセロソルブを加えて塗料化したものをプライマーとして用いる。このプライマーを1mm厚のポリカーボネート板(PC板)に塗布し110～130℃で30分間加熱硬化させる。

上塗りにはγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの加水分解物(10重量部)にポリオキシエチル化ソルビトール(50重量部)とグリシジルメタクリレートと2-ヒドロキシエチルメタクリレートの共重合部(40重量部)を加えた混合物にポリオキシエチレンアルキルアリアル型界面活性剤(ライオン油脂社製リボノックスNCN)と硬化触媒、フローコントロール剤と溶

〔実施例〕

以下、実施例について説明する。

(1) イソシアネート末端ポリウレタンポリマーの調製

第1表に示した様な組合せでポリウレタンポリマーを調製した。フラスコ中にポリオールを所定量注ぎ込み、窒素気流下で加熱し乍ら攪拌して脱水した後に反応触媒として少量のジブチル錫ジラウレートを追加して良く混合し、60℃に保温しつつ、攪拌し乍らジイソシアネートを滴下し、滴下終了後も5時間攪拌を続けて反応を完結させた。

(2) フォトクロミック性ポリウレタン塗料の調製

実施例1で調製したイソシアネート末端ポリウレタンプレポリマー及び、硬化剤、また、他のイソシアネートプレポリマーとポリオールを組み合わせて第2表に示した組成のポリウレタン塗料を調製した。第2表中、酢酸セルロースを酢セロと略記し、メチルエチルケトンをMEKと略記す

媒としてエチルセロソルブを加えて塗料化したものを用いる。

下塗りで塗布されているPC板に当該上塗りを塗布し130℃で1時間加熱硬化させると優れた防曇性、付着性を有する被覆が形成される。下塗りおよび上塗りの硬化後厚みはそれぞれ2μmおよび10μmである。

(4) フォトクロミックポリウレタン被覆物の作製

基板としてガラス板(G)、厚味0.5mmのポリカーボネート板(PC)、上記項目(3)で作製した防曇被覆を有したポリカーボネート板(AFP C)、セルロースアセテートの表面を苛性ソーダ水溶液で加水分解したもの(三立電気鋳製:ディムレス:D)、厚味125μmのポリエチレンテレフタレートフィルム(PET)、厚味2mmのCR-39板、厚味2mmの塩ビ製シート(PVC)、厚味125μmのポリエチレンテレフタレートフィルムにプライマー(TF:信越化学製)処理をしてシリコン系ハードコート

(X-12-2150: 信越化学製) を施したものの(HPET)を準備し、第3表に示す様な組合せでポリウレタン塗料を塗布し、それぞれの条件で硬化させた。ハードコート及び防曇被膜を施した板及びフィルムに関しては、それらの反対面に塗布した。

完成したポリウレタン被覆物はポリウレタン側からの太陽光照射に於いて数秒以内に発色し、太陽光を遮断すると数秒以内に消色した。基材にセルロースアセテートの表面を加水分解したもの、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート及びCR-39を使用したものに関しては、逆面からの太陽光照射に於いても良好に発色した。

(5) ポリウレタン積層物と他基材との貼り合せ

上記(4)で作製したポリウレタン積層物と他基材とを貼り合せた。組合せ及び条件は第4表の通りである。完成したラミネート体は太陽光下で良好な発消色を示した。

第1表: ポリウレタンプレポリマー組成表

プレポリマー No.	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6
ジイソシアネート 名称	ヘキサメチレンジイソシアネート	ヘキサメチレンジイソシアネート	イソホロンジイソシアネート	イソホロンジイソシアネート	イソホロンジイソシアネート	4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート
量	1000	1000	1000	1000	1000	1000
ポリオール 名称	ポリオキシテトラメチレングリコール(テラタン650)	ポリカーボネートジオール(DN-983)	ポリオキシテトラメチレングリコール(テラタン650)	ポリエステルジオール(デスモフェン850)	ポリカプロラクトンジオール(トーン0200)	ポリオキシテトラメチレングリコール(テラタン650)
量	1900	2000	1400	900	1000	1000

注: テラタン650[®]: E.I. DuPont de Nemours & the Co. 製

DN-983[®]: 日本ポリウレタン製

デスモフェン850[®]: バイエル A. G. 製

トーン0200[®]: Union Carbide Corp. 製

第 2 表 : ポリウレタン塗料組成表 (その1)

塗料No.		C-1	C-2	C-3	C-4	C-10
プレポリマー	No.	P-1	P-2	P-3	P-3	—
	量	320	250	180	240	—
硬化剤	名称	トリエタノールアミン	トリエタノールアミン	トリエタノールアミン	トリエタノールアミン	—
	量	エチルジエタノールアミン 30	エチルジエタノールアミン 20	エチルジエタノールアミン 15	エチルジエタノールアミン 25	—
ジイソシアネート	名称	—	—	—	—	HDIビュレット
プレポリマー	量	—	—	—	—	(スミジュール N3200) 62
ポリオール	名称	—	—	—	—	ポリエステルポリオール
	量	—	—	—	—	(デスモフェン670) 134
レベリング剤	名称	—	—	—	FC-430 [®]	FC-430 [®] BP-300 [®]
	量	—	—	—	0.2	0.2 2.0
硬化触媒	名称	トリエチルアミン	トリエチルアミン	トリエチルアミン	トリエチルアミン	ジブチル錫ジラウレート
	量	5	5	5	0.2	0.02
フォトクロミック	No.	PC-1	PC-2	PC-1	PC-2	PC-1
化合物	量	10.5	8.1	5.85	7.95	5.88
光吸収剤又は安定剤	名称	LS-770 [®] AO-30 [®]	LS-770 [®] AO-30 [®]	LS-770 [®] AO-30 [®]	LS-770 [®] AO-30 [®]	LS-770 [®] AO-30 [®]
又は酸化防止剤	量	10.5 10.5	8.1 8.1	5.85 5.85	7.95 7.95	5.88 5.88
溶剤	名称	キシレン/酢セロ/MEK =1/1/1	同 左	同 左	キシレン/酢セロ/ト-ア ミルアルコール=1/1/1	キシレン/ジアセトンア ルアルコール=1/1/1
	量	120	75	65	85	55
Total		508.5	374.3	282.55	379.05	270.86

第 2 表 : ポリウレタン塗料組成表 (その2)

塗料No.		C-12	C-14	C-16	C-20	C-22
プレポリマー	No.	—	—	—	—	—
	量	—	—	—	—	—
硬化剤	名称	—	—	—	—	—
	量	—	—	—	—	—
ジイソシアネート	名称	HDIビュレット	IPDIイソシアネレート	HDIアダクト	HMDIアダクト	ブロックイソシアネート
プレポリマー	量	(スミジュール N3200) 78	IPDI-T1890/1000 [®] 140	コロネートEH [®] 124	バーノックDN-950 [®] 164	デスモジュールLS-280 [®] 450
ポリオール	名称	ポリカプロラクトンジ オール(トーン 0200)	ポリエーテルポリオール (テラタン650)	ポリエーテルポリオール (デスモフェン670)	ポリエーテルポリオール (テラタン650)	ポリエステルポリオール (デスモフェン670)
	量	113	187	247	154	479
レベリング剤	名称	FC-430 [®] BP-300 [®]	FC-430 [®] BP-300 [®]	FC-430 [®] BP-300 [®]	FC-430 [®] BP-300 [®]	FC-430 [®] BP-300 [®]
	量	0.15 1.5	0.3 3.0	0.4 4.0	0.3 3.0	0.9 9.0
硬化触媒	名称	オクチル酸亜鉛	オクチル酸亜鉛	ジブチル錫ジラウレート	オクチル酸亜鉛	ジブチル錫ジラウレート
	量	0.30	0.3	0.04	0.3	9.0
フォトクロミック	No.	PC-2	PC-2	PC-1	PC-1	PC-1
化合物	量	5.73	9.8	11.13	9.54	27.87
光吸収剤又は安定剤	名称	LS-770 [®] AO-30 [®]	LS-770 [®] AO-30 [®]	LS-770 [®] AO-30 [®]	LS-770 [®] AO-30 [®]	LS-770 [®] AO-30 [®]
又は酸化防止剤	量	5.73 5.73	9.8 9.8	11.13 11.13	9.54 9.54	27.87 27.87
溶剤	名称	キシレン/ジアセトン アルコール=1/1	MEK/ト-アミルアルコール =1/1	MIBK/ジアセトンアル コール=1/1	MBK/MIBK/ト-アミルアル コール=1/1/1	ジアセトンアルコール
	量	110	125	150	125	450
Total		320.14	48.5	558.83	475.22	1481.51

注 : スピログリコール[®] : 三菱ガス化学製
 3, 9-ビス (1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル) - 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ
 (5, 5) ウンデカン

アデカクオドール[®] : 旭電化製
 N, N, N', N'-テトラキス (2-ヒドロキシプロピル) エチレンジアミン

エポメート B-002 : 油化シェルエポキシ製
 3, 9-ビス (3-アミノプロピル) - 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ (5, 5) ウンデカン

スミジュール N-3200[®] : 住友バイエルウレタン製

I P D I - T 1890 / 100[®] : Chemische Werke Huls A.G. 製

コロネート E H[®] : 日本ポリウレタン製

バーノック DN-950[®] : 大日本インキ工業製

デスモジュール LS-2800[®] : 住友バイエルウレタン製

コロネート 2507[®] : 日本ポリウレタン製

フォトクロミック化合物 No. と物質名

PC-1 : 1, 3, 3-トリメチルスピロ [インドリノ-2, 3'-[3H]-ナフト [2, 1-b]
 (1, 4) オキサジン]

PC-2 : 1-(p-メトキシベンジル)-3, 3-ジメチルスピロ [インドリノ-2, 3'-[3H]
 -ナフト [2, 1-b] (1, 4) オキサジン]

LS-770[®] : サノール LS-770[®], 三共製
 ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-セバケート

AO-30[®] : MARK AO-30[®], アデカ、アーガス製

FC-430[®] : スリーエム製
 フッ化アルキル鎖を有した界面活性剤

BP-300[®] : セリット BP-300[®] : 住友バイエルウレタン製セルロースアセテートブチレート

第 3 表 ポリウレタン被覆物の作製 (その1)

被覆物No.	U-1	U-2	U-4	U-5	U-8	U-11	U-16	U-18	U-20	U-21	U-24	U-28	U-32	U-34
基 板	G	G	G	G	G	AFPC	AFPC	AFPC	AFPC	AFPC	PC	PC	PC	D
塗 料No.	C-1	C-4	C-10	C-16	C-22	C-2	C-10	C-14	C-22	C-22	C-3	C-12	C-22	C-2
塗布法	A	A	S	S	F	A	S	A	A	F	S	A	A	A
熱処理温度 (℃)	130	130	100	100	150	130	100	100	100	130	100	110	130	130
熱処理時間 (min)	10	10	30	30	30	10	30	30	30	80	50	50	60	600
膜厚 (μm)	220	210	55	45	120	210	65	230	195	95	75	205	205	210

第 3 表 ポリウレタン被覆物の作製 (その2)

被覆物No.	U-35	U-38	U-40	U-43	U-44	U-47	U-50	U-51	U-52	U-53	U-57	U-59	U-61	U-62
基 板	D	D	D	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PVC	PVC	PVC	PVC	PET	PET
塗 料No.	C-4	C-10	C-14	C-1	C-3	C-10	C-16	C-20	C-1	C-2	C-10	C-20	C-1	C-2
塗布法	A	S	S	A	F	S	A	A	S	S	A	S	R	R
熱処理温度 (℃)	30	50	50	100	100	80	80	80	70	70	70	70	130	130
熱処理時間 (min)	600	90	90	30	30	60	60	60	70	70	70	70	10	10
膜厚 (μm)	210	65	50	202	197	48	200	215	43	45	220	60	156	150

第 3 表 ポリウレタン被覆物の作製 (その3)

被覆物No.	U-63	U-64	U-67	U-69	U-73	U-76	U-82	U-84	U-88	U-91	U-92	U-95	U-97	U-99
基 板	PET	PET	PET	PET	PET	HPET	HPET	HPET	HPET	CR-3 [®]	CR-3 [®]	CR-3 [®]	CR-3 [®]	CR-3 [®]
塗 料No.	C-3	C-4	C-10	C-12	C-22	C-4	C-10	C-12	C-22	C-1	C-2	C-16	C-20	C-22
塗布法	R	R	R	A	R	R	A	R	R	A	A	S	S	F
熱処理温度 (℃)	130	130	130	130	150	110	110	110	130	110	110	120	120	128
熱処理時間 (min)	10	10	10	10	20	30	30	30	30	30	30	25	25	45
膜厚 (μm)	154	153	150	230	155	155	203	157	143	210	210	60	56	124

注 : 塗布法については、

A : 500 μm スリットアプリケータ使用

R : ロールコーター使用

F : フローコート

S : スプレーコート

第 4 表 : ポリウレタン被覆物の貼合わせ

貼合わせ体№	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ポリウレタン被覆物№	U-2	U-2	U-28	U-2	U-28	U-67	U-79	U-79	U-79
貼合わせ面	ポリウレタン被膜	ガラス	PC面	ガラス	PC面	PET面	ポリウレタン被膜	ポリウレタン被膜	ポリウレタン被膜
他基材	HPET	HPET	D	AFPC	D	D	ガラス	D	D
貼合わせ面	ハードコートのない面	ハードコートのない面	—	防曇コートのない面	—	—	—	—	—
接着剤	なし	ポリビニルブチラール膜	デュミラン膜 [®]	ポリビニルブチラール膜	UV硬化ウレタンアクリレート	デュミラン膜 [®]	なし	なし	デュミラン膜 [®]
貼合わせ法	熱圧着法	熱圧着法	熱圧着法	熱圧着法	UV硬化	熱圧着法	熱圧着法	熱圧着法	熱圧着法

注 : デュミラン[®] : 武田薬品製造

〔発明の効果〕

以上の通り、本発明によれば、急速な発消色を示すフォトクロミック性を有する被覆用組成物が提供される。

代理人 弁理士 重 野 剛